

手 続 補 正 書  
(法第11条の規定による補正)

特許庁審査官 殿

1. 国際出願の表示 PCT/J P 2 0 0 4 / 1 6 9 4 0

2. 出願人

名 称 松本油脂製薬株式会社  
MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.

あて名 〒581-0075 日本国大阪府八尾市  
渋川町2丁目1番3号  
1-3, Shibukawa-cho, 2-chome, Yao-shi,  
Osaka 581-0075 JAPAN

国 籍 日本国 Japan  
住 所 日本国 Japan

3. 代理人

氏 名 (9414) 弁理士 小野 由己男

ON0, Yukio



あて名 〒530-0054 日本国大阪府大阪市北区  
南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル  
South Forest Bldg., 1-4-19,  
Minamimori-machi, Kita-ku, Osaka-shi,  
Osaka 530-0054 Japan

4. 補正の対象 明細書及び請求の範囲

5. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第25行の「熱膨張マイクロカプセル」を  
「熱膨張性マイクロカプセル」に補正する。

- (2) 明細書第5頁第25行の「タイヤ内圧低下した際にも」を「タイヤ内圧が低下した際にも」に補正する。
- (3) 明細書第6頁第16～17行「前記分散ノズルの下部」を「前記分散ノズルの下流部」に補正する。
- (4) 明細書第12頁第11～12行の「ペンタエリスルトールトリ(メタ)アクリレート」を「ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート」に補正する。
- (5) 明細書第12頁第12～13行の「ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート」を「ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート」に補正する。
- (6) 明細書第13頁第5～6行の「ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、」を「ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、」に補正する。
- (7) 明細書第13頁第22～23行の「分散安定補助剤として」を「分散安定補助剤として、」に補正する。
- (8) 明細書第17頁第1～2行の「ニューグラマシン(株式会社セイシン企業製)」を「ニューグラマシン(株式会社セイシン企業製)」に補正する。
- (9) 明細書第17頁第12行の「前記分散ノズルの下部」を「前記分散ノズルの下流部」に補正する。
- (10) 明細書第17頁第19行の「分散ノズル4の下部」を「分散ノズル4の下流部」に補正する。
- (11) 明細書第17頁第23行の「熱膨張性微小球の分散性を向上」を「熱膨張性微小球の分散性の向上」に補正する。
- (12) 明細書第23頁第23行の「内圧高速走行性能評価」を「内圧走行性能評価」に補正する。

- (13) 請求の範囲第53頁第1項の「前記気体流体を前記分散ノズルの下部に」を「前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に」に補正する。

7. 添付書類の目録

- (1) 明細書第1, 5, 6, 12, 13, 17,  
23 / 1頁

- (2) 請求の範囲第53 / 1頁

## 明細書

### 熱膨張した微小球、その製造方法、熱膨張性微小球および用途

[0001]

#### 技術分野

本発明は、熱膨張した微小球、その製造方法、熱膨張性微小球および用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、凝集微小球や真比重の大きな微小球（所望の熱膨張ができなかった微小球）の含有率が極めて低い熱膨張した微小球およびその製造方法と、凝集微小球や真比重の大きな微小球の含有率が極めて低く、外力で破損しにくく、軽量化を目的とした中空体組成物の成形時に硬化収縮を防止でき、経時的な熱ヘタリの問題を解消できる熱膨張性微小球と、これらの微小球の用途に関する。

[0002]

本発明において、特定の含弗素化合物を内包する熱膨張性微小球および熱膨張した微小球は、タイヤとリムとの組立体の空洞部分に充填されて、タイヤ受傷時に優れた受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用される。

#### 背景技術

[0003]

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に発泡剤が封入された構造を有する熱膨張性微小球は、一般に熱膨張性マイクロカプセルと呼ばれている。熱可塑性樹脂としては、通常、塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、アクリル系共重合体等が用いられている。また、発泡剤としてはイソブタンやイソペンタン等の炭化水素が主に使用されている（特許文献1参照）。

[0004]

このような熱膨張性マイクロカプセルを加熱膨張させることによって、軽量な中空微粒子（熱膨張した微小球）が得られる。熱膨張性マイクロカプセルを膨張させる方法として、熱膨張性マイクロカプセルの分散液を加熱空気中に噴霧して膨張と乾燥を同時に行う方法が提案されている（特許文献2参照）。しかし、使用した分散機の先端に凝集体が生成する可能性が高く問題がある。

また、発泡剤を含浸させて得られる熱膨張性マイクロカプセルを電気式熱風発生機による熱風で膨張させて、中空微粒子を得る方法が提案されている（特許文献3参照）。その比較例3に記載されているように、発泡剤を内包した熱膨張マイクロカプセルに

封止材、タイヤ内圧付与材として使用される場合に優れた物性を発揮できる熱膨張性微小球および熱膨張した微小球、その熱膨張した微小球の製造方法、その熱膨張した微小球の原料である熱膨張性微小球を提供することである。

[0019]

上記問題点を解決するために、本発明者らが種々検討した結果、以下の(1)～(4)に示した知見を得た。

(1) 乾式で分散状態の良好な特定方法で熱膨張性微小球を熱膨張させて熱膨張した微小球を製造する場合に、熱膨張前後での粒度分布の変動係数の変化を小さくし、原料やわずかに膨張した微小球の量を低くし、凝集微小球の生成を抑制できる。

(2) 上記(1)の製造方法において、膨張条件を制御することによって、ほぼ完全に熱膨張した微小球を製造でき、所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球(すなわち、再膨張開始温度を有する熱膨張した微小球)も製造できる。

(3) 上記(2)で得られた再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球は、これまでにない物性を有した新規な熱膨張性微小球でもある。

(4) 上記(2)の所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球および/または上記(3)の熱膨張性微小球を配合した中空体組成物では、微小球の外殻厚みが比較的厚く、外力で破損しにくい特性を有する。また、これらの微小球が適度な熱膨張性等の特性を有するために、成形時の硬化収縮を防止でき、高温下であっても経時的な熱ヘタリが発生せず、その寸法安定性が高い。

[0020]

また、特定の含弗素化合物を発泡剤として含む熱膨張性微小球及び熱膨張した微小球は、以下に示す(5)～(8)に示した知見を得た。

[0021]

(5) 難燃性という点からは含弗素化合物が好まれる。また、タイヤとリムとの組立体に充填することにより、タイヤ受傷時にも走行可能なタイヤに応用することを検討した場合、上記特定方法で熱膨張性微小球を熱膨張させて得られる熱膨張した微小球では、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時も走行可能である。

(6) タイヤ受傷時にタイヤ内圧が低下した際にも走行可能なタイヤとリムとの組立体において、熱膨張性微小球を上記特定方法でほぼ完全に膨張させて得られる熱膨張した微小球と同様に、熱膨張性微小球の膨張の程度を加減して得られる、再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球も用いることができる。特に、この再膨張できる余

力を有する熱膨張した微小球では、所望の高温になって初めて再膨張する物性を有することが望ましい。最近は特に、高温環境下においても通常走行が可能であることが求められている。また、タイヤが受傷し、タイヤ内圧が低下した場合に、速やかに再膨張し走行可能なタイヤ内圧を付与する物性を有することも望ましい。

[0022]

(7) 再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球を構成する熱可塑性樹脂が、ニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られる場合に、所望の高温で再膨張し始めることができる。

(8) 再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球が、その外殻の外表面に特定の熱融着防止剤が付着している場合に、タイヤ受傷時に、速やかにタイヤ受傷部を封止し、高いタイヤ内圧付与機能を示す。

[0023]

これらの(1)～(8)の知見から、以下に詳説する本発明に到達した。

すなわち、本発明にかかる第1の熱膨張した微小球の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む。

[0024]

本発明にかかる第2の熱膨張した微小球の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む。

[0025]

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱し

[0043]

架橋剤としては、特に限定はないが、たとえば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、PEG#600ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート等のジ(メタ)アクリレート化合物を挙げることができる。これらの架橋剤は、1種または2種以上を併用してもよい。

[0044]

架橋剤の重量割合については、特に限定はないが、架橋の程度、外殻に内包された発泡剤の内包保持率、耐熱性及び熱膨張性を考慮すると、単量体混合物に対して、好ましくは0.01~5重量%であり、さらに好ましくは0.05~3重量%である。

[0045]

重合開始剤については、特に限定はなく、公知の重合開始剤を用いることができる。たとえば、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエー

ト、クミルパーオキシネオデカノエート、ジー $n$ -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4- $t$ -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジー $sec$ -ブチルパーオキシジカーボネート、ジー2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアリルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過氧化物; 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。重合開始剤は、ラジカル重合性単量体に対して可溶な油溶性の重合開始剤が好ましい。

[0046]

原料微小球は、従来公知の熱膨張性マイクロカプセルの製造方法で使用される種々の手法を用いて製造することができる。

すなわち、ラジカル重合性単量体、任意に架橋剤および重合開始剤含む単量体混合物を発泡剤と混合し、得られた混合物を適当な分散安定剤等を含む水系懸濁液中で懸濁重合させる方法等である。

[0047]

水系における分散安定剤としては、コロイダルシリカ、コロイダル炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、アルミナゾル等が挙げられる。分散安定剤は、単量体混合物に対して0.1~20重量%の割合で使用されるのが好ましい。その他に、分散安定補助剤として、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等の高分子タイプの分散安定補助剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム等の陽イオン界面活性剤、アルキル硫酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等の両イオン性界面活性剤等の各種乳化剤を用いてもよい。分散安定補助剤



ハイスピードミキサー（株式会社深江製）、ニューグラマシン（株式会社セイシン企業製）等を用いてもよい。

[0061]

なお、原料微小球は、例えば、そのままタイヤとリムとの組立体内部に充填し、原料微小球の膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させて、体積保持材として使用することができる。また、そのまま、自動車等の塗料の軽量化充填剤、壁紙や衣服装飾用の発泡インク用発泡粒子、樹脂組成物軽量化のための発泡材等の用途に使用してもよい。

[0062]

#### b. 熱膨張した微小球の製造方法

本発明にかかる熱膨張した微小球の第1の製造方法は、上記で説明した原料微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程（噴射工程）と、前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程（分散工程）と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程（膨張工程）とを含む製造方法である。

[0063]

この製造方法は、例えば、図1に示した発泡工程部を備えた製造装置を用いて行うことができる。

この発泡工程部は、出口に分散ノズル4を備え且つ中央部に配置された気体導入管（番号表記せず）と、分散ノズル4の下流部に設置された衝突板5と、気体導入管の外周囲に間隔を空けて配置された過熱防止筒3と、過熱防止筒3の外周囲に間隔を空けて配置された熱風ノズル1とを備える。発泡工程部においては、気体導入管内の矢印方向に熱膨張性微小球を含む気体流体6が流されており、気体導入管と過熱防止筒3との間に形成された空間には、熱膨張性微小球の分散性の向上および気体導入管と衝突板の過熱防止のための気体流7が矢印方向に流されており、さらに、過熱防止筒3と熱風ノズル1との間に形成された空間には、熱膨張のための熱風流8が矢印方向に流されている。ここで、熱風流8と気体流体6と気体流7とは、通常、同一方向の流れであるが、必ずしも同一方向でなくてもよい。過熱防止筒3の内部には、冷却のために、冷媒流2が矢印方向に流されている。

真比重の分布)の均一性が高い。すなわち、得られた熱膨張した微小球に含まれる凝集微小球の生成をできるだけ抑制することができ、しかも、原料やわずかに膨張した微小球の含有率を極めて小さくすることができる。

[0083]

得られた熱膨張した微小球は、例えば、タイヤとリムとの組立体内部に充填することにより、タイヤが受傷して、タイヤ内圧が低下した際に、タイヤ受傷部封止材および／またはタイヤ内圧付与材として使用することができる。

ここで、タイヤ受傷部封止材とは、タイヤが受傷し、受傷部から内部充填気体が漏洩し始めると、原料微小球または熱膨張した微小球が充填気体の流れに乗って即座に受傷部に密集し、受傷部を瞬時に封止し得るものを意味する。また、タイヤ内圧付与材とは、タイヤが受傷して、タイヤ受傷部封止材で受傷部を封止した後に、内圧低下によりタイヤが撓むことによって気体体積の減少したタイヤ内で、原料微小球または熱膨張した微小球同士が擦れあい、その摩擦によって温度が上昇した際に、原料微小球または熱膨張した微小球の膨張開始温度に達すると、原料微小球または熱膨張した微小球が膨張して、タイヤ内圧を上昇させ得るものを意味する。

[0084]

通常、車等の走行時に、その回転運動によりタイヤ内に充填された熱膨張した微小球同士またはタイヤ内壁ゴムと熱膨張した微小球との接触等により熱膨張した微小球の温度が上昇することがある。タイヤが受傷していない状態で走行中に熱膨張した微小球が膨張開始温度に達すると、熱膨張した微小球が膨張し始め、タイヤが受傷したときにタイヤ内圧付与機能が発揮されなくなるおそれがある。さらに、高速走行時には、タイヤが受傷したときのタイヤ内圧付与機能が発揮されなくなる危険性が、通常走行時よりも高くなる。

しかし、本発明の製造方法で得られる熱膨張した微小球を、タイヤ内に充填して使用する場合には、後述するように、通常内圧走行性能評価及び通常内圧高速走行性能評価において、良好な評価結果を得ることができる。

[0085]

## B. 熱膨張した微小球

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱し

### 請求の範囲

1. (補正後) 熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、

前記気体流体を前記分散ノズルの下流部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、

分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む、  
熱膨張した微小球の製造方法。

2. 前記気体導入管および／または衝突板が過熱防止機能を備える、請求項1に記載の熱膨張した微小球の製造方法。

3. 熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成され、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、

分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含む、  
熱膨張した微小球の製造方法。

4. 前記熱膨張性微小球が前記外殻の外表面に付着した微粒子充填剤からさらに構成され、前記微粒子充填剤の平均粒子径が付着前の熱膨張性微小球の平均粒子径の $1/10$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

5. 得られた熱膨張した微小球を、その外殻を溶解させない液状有機化合物で湿潤させる工程をさらに含む、請求項1～4のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

6. 前記熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有しないように、前記熱膨張性微小球の膨張条件が制御される、請求項1～5のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製